

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2023.08.023

胶粉粒径对低生热聚氨酯/胶粉弹性体性能的影响

贺茂勇¹, 许志茹², 陶莹¹, 刘冰肖¹, 张保卫¹, 古云臻¹, 任帅¹, 陈骏希¹, 张景辉¹

(1. 太原工业学院材料工程系, 太原 030008; 2. 北京工业大学材料与制造学部, 北京 100124)

摘要: 由于废旧轮胎胶粉(GTR)可以有效缓解聚氨酯(PUR)弹性体的动态生热,以聚己内酯二醇、二苯基甲烷二异氰酸酯、1,4-丁二醇和GTR为原料,原位合成了低动态生热PUR/GTR弹性体,研究了GTR粒径对PUR/GTR弹性体力学性能、动态力学性能以及动态流变性能的影响。研究表明,随着GTR粒径的减小,PUR/GTR弹性体的动态生热指数(DHGI)先降低而后缓慢升高;当GTR平均粒径为180 μm 时,PUR/GTR弹性体的DHGI为0.60,较纯PUR降低了约53.13%,有效改善了PUR弹性体的动态生热。X射线光电子能谱结果表明,由于PUR/GTR弹性体相界面处存在氨基甲酸酯键化学键连接,致使其拉伸强度得到了较大的提升,采用平均粒径180 μm 的GTR制备的PUR/GTR弹性体的拉伸强度较纯PUR的提升了约63.60%。另外,动态流变性能研究结果表明,GTR颗粒以网络状均匀分布在PUR基体相中,使PUR基体相的微相分离程度有所降低。

关键词: 废旧轮胎胶粉; 聚氨酯; 动态生热; 动态流变性能

中图分类号: TQ334.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2023)08-0149-05

Effect of GTR Particle Size on Properties of PUR/GTR Elastomer with Low Dynamic Heat Generation

He Maoyong¹, Xu Zhiru², Tao Ying¹, Liu Bingxiao¹, Zhang Baowei¹, Gu Yunzhen¹, Ren Shuai¹, Chen Junxi¹, Zhang Jinghui¹

(1. Department of Materials Engineering, Taiyuan Institute of Technology, Taiyuan 030008, China;

2. Faculty of Materials and Manufacturing, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

Abstract : Based on the fact that ground tire rubber (GTR) can effectively alleviate the dynamic heat generation of polyurethane (PUR) elastomer, the PUR/GTR elastomer with the low dynamic heat generation was successfully synthesized, PUR/GTR was synthesized in situ with the polycaprolactone glycol, diphenylmethane diisocyanate, 1,4-butanediol and GTR as raw materials, and the effect of particle size of GTR on the mechanical property, dynamic mechanical property and dynamic rheological property of PUR/GTR elastomers were also investigated. The results show that the dynamic heat generation index (DHGI) of PUR/GTR elastomers first decreases and then slowly increases with the particle size of GTR decreasing. When the average particle size of GTR is 180 μm , the DHGI of PUR/GTR elastomer is 0.60, which is reduced by approximately 53.13% compared to pure PUR effectively improves the dynamic heat generation of PUR elastomer. The results of X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) also show that the carbamate chemical bond connection exists at the interface of PUR/GTR elastomer, resulting in a significant increase in its tensile strength. Therefore, the tensile strength of the PUR/GTR elastomer prepared with the average particle size of GTR being 180 μm is about 63.60% higher than that of pure PUR. Additionally, the results of dynamic rheological performance indicate that GTR particles are uniformly distributed in the PUR matrix phase via a network, which reduce the degree of microphase separation of the PUR matrix.

Keywords : ground tire rubber ; polyurethane ; dynamic heat generation ; dynamic rheological property

橡胶轮胎在生产、使用、回收处理的全生命周期中,涉及生胶合成、硫化成型、日常磨损和废旧轮胎处理等环节,往往会引发资源浪费、硫化烟气污染、“黑色污染”等问题^[1-2],不利于“碳达峰、碳中和”

基金项目: 山西省高等学校大学生创新创业训练项目(S202214101028),山西省基础研究计划项目(202103021223349),山西省高等学校科技创新项目(2021L542)

通信作者: 刘冰肖,博士,副教授,研究方向为高性能热塑性弹性体的合成及原位改性研究

收稿日期: 2023-05-04

引用格式: 贺茂勇,许志茹,陶莹,等. 胶粉粒径对低生热聚氨酯/胶粉弹性体性能的影响[J]. 工程塑料应用, 2023, 51(8): 149-153.

He Maoyong, Xu Zhiru, Tao Ying, et al. Effect of GTR Particle size on properties of PUR/GTR elastomer with low dynamic heat generation [J]. Engineering Plastics Application, 2023, 51(8): 149-153.

发展战略的顺利实施。为此,科研人员提出绿色轮胎策略来解决上述问题,如白炭黑补强技术、绿色可逆交联技术等^[3-5],并取得了长足进步。另外,热塑性聚氨酯(PUR)弹性体由于具有成型工艺简单、高耐磨、抗撕裂、高承载能力等优点,也成为“绿色轮胎”开发的重要研究方向。然而,严重的动态生热现象不仅关乎PUR轮胎的安全使用,而且使得PUR轮胎的滚动阻力增大,成本增加。因此,研究人员从分子结构设计和原位改性等角度出发,开展了大量的研究工作,具体可以归为以下两类^[6]:一类是选用高刚性对称结构的异氰酸酯^[7-9]、相对分子量适中的多元醇^[10-11]、纳米填料(纤维素晶须、碳纳米管等)等^[12-14]来合成PUR弹性体,旨在提高PUR的微相分离程度,减少PUR分子链的内摩擦来降低其动态生热。另一类是借助化学反应,如采用多官能度扩链剂(三羟甲基丙烷、三乙醇胺等)^[15-16]合成PUR,将化学交联结构引入PUR分子结构体系,通过束缚PUR分子链的运动来降低摩擦生热,进而改善其动态生热。将具有羟基官能团的废旧轮胎胶粉(GTR)^[17]引入PUR体系,在PUR基体内形成以GTR颗粒为中心的交联网络结构,不仅可以降低PUR的动态生热,而且可以显著提升其力学性能。因此,笔者在前期研究基础上^[18-19],采用原位改性方法合成PUR/GTR弹性体,探究GTR粒径对PUR/GTR弹性体动态生热等性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

GTR:平均粒径分别为250,180,150,120,106 μm ,都江堰市华益橡胶有限公司;

聚己内酯二醇(PCL):数均相对分子量为2 000,淄博倍舒尔贸易有限公司;

4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI):工业级,烟台万华聚氨酯股份有限公司;

1,4-丁二醇(BDO):分析纯,天津市光复精细化工研究所。

1.2 仪器及设备

行星式搅拌/脱泡机: MV-1000型,麦力西实业(香港)有限公司;

平板硫化机: BP-8170-A-20T型,东莞市宝品精密仪器有限公司;

万能试验机: GOTECHAI-7000M型,东莞高铁检测仪器有限公司;

X射线光电电子能谱(XPS)仪: ESCALAB 250Xi型,美国赛默飞世尔科技公司;

动态热机械分析仪: Q800型,美国TA仪器公司;

旋转流变仪: ARES-G2型,美国TA仪器公司。

1.3 PU/GTR弹性体的原位合成

将PCL在真空烘箱中110 $^{\circ}\text{C}$ 下脱水2 h,密封保存备用;将GTR于100 $^{\circ}\text{C}$ 真空烘干12 h,备用。按计量(见表1),将GTR和PCL在行星式搅拌/脱泡装置中进行混合均匀(1 200 r/min, 600 s)。接着向预热好的三口烧瓶中加入PCL-GTR混合物以及MDI,搅拌10 min,将温度缓慢升高至80 $^{\circ}\text{C}$,反应2.5 h后得到预聚体;预聚体在行星式搅拌/脱泡机中脱泡600 s,然后加入扩链剂BDO,继续搅拌均匀(1 200 r/min, 100 s);接着将其倒入预热好的模具中,待凝胶点达到后,迅速合模,压制成型(100 $^{\circ}\text{C}$, 0.5 h),然后于100 $^{\circ}\text{C}$ 烘箱中熟化24 h,制备得到PUR/GTR弹性体,制备流程如图1所示。

表1 PUR/GTR弹性体原位合成的实验配方

试样	GTR平均粒径/ μm	GTR用量/g	PCL用量/g	MDI用量/g	BDO用量/g
PU-1	—	0	200	75	18
PU-2	250	10	190	75	15.98
PU-3	180	10	190	75	15.98
PU-4	150	10	190	75	15.98
PU-5	120	10	190	75	15.98
PU-6	106	10	190	75	15.98

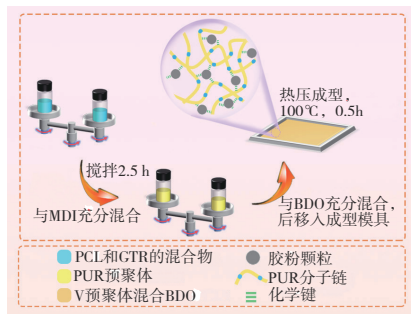


图1 PUR/GTR弹性体的合成工艺流程图

1.4 性能表征与测试

力学性能测试:参照标准GB/T 528-2009,采用万能试验机进行拉伸性能测试,标点距离为20 mm,速度500 mm/min,试样为标准哑铃II型样条,每组测试5个样品,取其平均值。

动态力学性能测试:采用动态热机械分析仪对试样进行动态力学性能测试,频率1 Hz,预应变1%,升温速率为3 K/min,温度扫描范围为-70~100 $^{\circ}\text{C}$,采用拉伸模式。

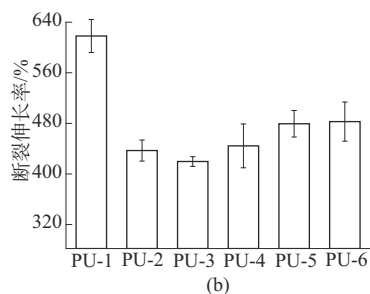
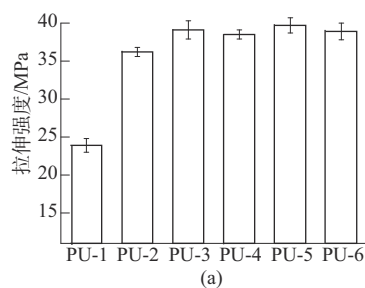
XPS分析:采用XPS仪对胶粉表面C,N,O元素的含量进行测试分析,全谱扫描范围为0~1 200 eV。

动态流变性能测试:测试温度为160 °C,应变1%,扫描频率范围为0.01~100 Hz,间距为1 mm,试样为圆片状,直径25 mm。

2 结果与讨论

2.1 GTR 粒径对PUR/GTR 力学性能的影响

胶粉粒径对PUR/GTR弹性体拉伸性能的影响如图2所示。从图2可以看出,随着GTR粒径的减少,PUR/GTR弹性体的拉伸强度先增加后基本保持不变;然而断裂伸长率却呈现出先降低而后略微上升的趋势。当GTR平均粒径为106 μm 时,PUR/GTR弹性体的拉伸强度达到39.77 MPa,较纯PUR提升了约68.40%。GTR比表面随其粒径的减小而不断增加,这使得GTR与PUR基体间的相互作用越发强烈;另外,二者之间也存在较强的化学键连接。因此,GTR胶粒可能作为黏弹性交联点,在PUR基体中以某种网络状结构存在,致使PUR/GTR弹性体可以承受较大的拉伸应力作用,具备较高的拉伸强度。GTR的加入,一定程度上制约了PUR分子链的运动,致使其微相分离程度减小。这样,PUR/GTR弹性体受到拉应力作用时,PUR分子链的运动不仅受到微相分离程度降低造成的约束,而且同时受到GTR胶粒的束缚,易产生局部应力集中,引发过早断裂,致使断裂伸长率降低。当GTR粒径进一步减小时,其对PUR微相分离程度的影响可能有所



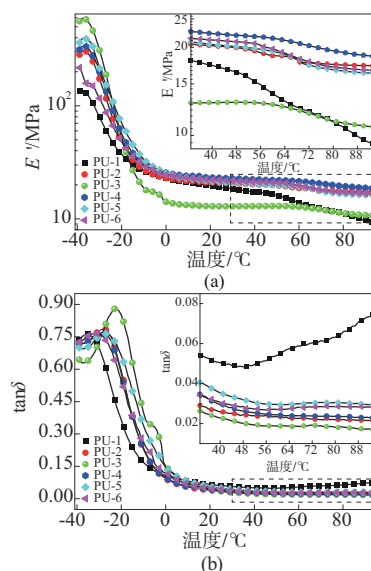
a—拉伸强度;b—断裂伸长率

图2 GTR 粒径对PUR/GTR弹性体拉伸性能的影响

减小,从而使其断裂伸长率又有所回升。

2.2 GTR 粒径对PUR/GTR 动态力学性能的影响

GTR粒径对PUR/GTR弹性体动态力学性能影响如图3所示。从图3a中可知,当温度为30~100 °C时,随温度的升高,纯PUR的动态储能模量(E')急剧下降,而PUR/GTR弹性体 E' 下降幅度明显减弱。同时,随温度的提高,纯PUR的损耗角正切值($\tan\delta$)急剧升高,而PUR/GTR弹性体的 $\tan\delta$ 却保持基本不变。可见,GTR可以有效改善PUR弹性体的动态生热。采用储能模量保留率(SMRR, $E'@90\text{ }^{\circ}\text{C}/E'@30\text{ }^{\circ}\text{C}$)和动态生热指数(DHGI, $\tan\delta@90\text{ }^{\circ}\text{C}/\tan\delta@30\text{ }^{\circ}\text{C}$)来分析研究PUR/GTR弹性体的动态生热,如图4所示。



a— E' -T;b— $\tan\delta$ -T

图3 GTR 粒径对PUR/GTR弹性体动态力学性能的影响

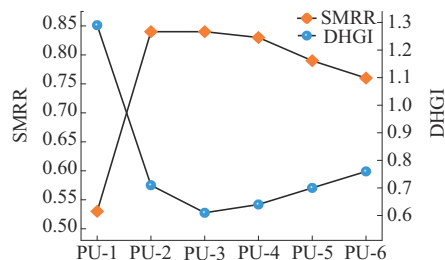


图4 PUR/GTR弹性体的SMRR曲线和DHGI曲线

显然,随着GTR粒径的减小,PUR/GTR弹性体的SMRR只出现略微降低,而其DHGI却呈现出先降低后上升的趋势。当GTR平均粒径为180 μm 时,PUR/GTR弹性体的DHGI为0.60,较纯PUR弹性体降低了约53.13%,且其SMRR高达0.84,较纯PUR提升了约58.49%,而且具备优异的拉伸强度

(见图2),相比于纯PUR提升了63.60%。胶粉颗粒通过化学键和范德华力作用,一方面束缚了PUR分子链的运动,另一方面通过自身形变来传递、松弛PUR分子链运动造成的局部应力,进而减缓PUR分子链之间的内摩擦,改善其动态生热。然而,GTR粒径较大和较小时,上述效应因胶粉分散不均匀而有所丧失,致使DHGI又有所增加。

2.3 PUR/GTR弹性体的XPS分析

采用 N,N -二甲基甲酰胺溶剂对GTR和PU-3进行浸泡处理,将抽滤、洗涤干净的胶粉通过XPS表征分析,以期证实GTR与PUR之间存在较强的化学键连接。如图5所示,显然,纯GTR和PUR/GTR弹性体中GTR部分都存在C,N和O元素,其原子含量及其对比列于表2。由表2可知,PUR/GTR弹性体中,GTR的O/C,N/C原子比分别为0.26和0.04,相较于纯GTR显著提升。GTR表面的羟基通过与异氰酸酯基团反应,生成了氨基甲酸酯基团,从而使得O,N含量提高,有力证明GTR与PUR间存在化学键连接,使其拉伸强度得到较大提升。

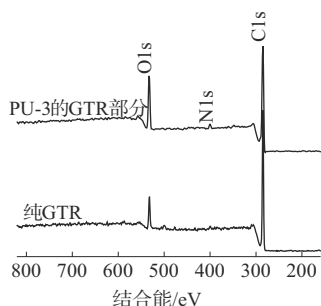


图5 纯GTR和PU-3中GTR部分的XPS全谱图

表2 纯GTR和PU-3中GTR部分的元素含量

试样	C原子百分数/%	O原子百分数/%	N原子百分数/%	O/C	N/C
纯GTR	88.59	9.83	1.58	0.11	0.02
PU-3中的GTR部分	77.11	19.96	2.93	0.26	0.04

2.4 PUR/GTR的动态流变性能分析

动态流变中的损耗角(δ)角及其正切值($\tan\delta$)能够反应聚合物的相结构变化,一定程度上能够反应PUR弹性体的微相分离状态^[20],PUR/GTR弹性体的 $\tan\delta$ -频率(f)曲线($\tan\delta$ - f)曲线和van Gorp-Palmen曲线[(δ)-(G^*)]曲线)如图6和图7所示。纯PUR的 $\tan\delta$ 随测试频率的增加,出现明显的峰值,与其微相分离结构相关。而PUR/GTR弹性体(PU-3),随着测试频率的增加,其 $\tan\delta$ 值未出现峰值且不断降低,说明GTR加入,降低了PUR的微相分离程度,同时间接表明GTR在PUR基体中可能以网络状结构存在,极

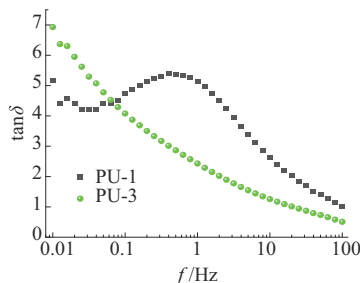


图6 PUR/GTR弹性体的 $\tan\delta$ - f 图

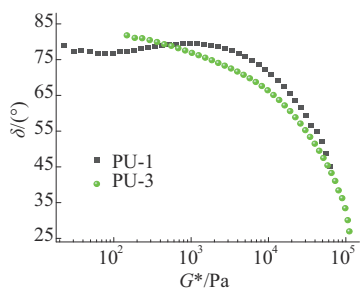


图7 PUR/GTR弹性体的 δ - G^* 图

大束缚了PUR分子链的松弛,这与其较低动态生热现象相一致。

由图7可知,纯PUR的损耗角(δ)随复数模量的增加基本呈现逐渐降低的趋势,且存在微弱峰值现象,这与PUR的微相分离结构有关。处于不同相结构的分子链,松弛行为不同, δ 自然就有所差别。然而,PUR/GTR弹性体的 δ 随测试频率的增加,呈现不断降低的趋势,且在高模量端,PUR/GTR弹性体明显小于纯PUR弹性体。由于GTR与PUR基体相间存在化学键和范德华力作用,其对PUR软、硬段分子链的力学损耗影响较大,致使其在低模量端的黏度增加,而高模量端的弹性更加显著。这同时也间接证实了GTR以网络状分布在PUR基体中的事实。

3 结论

(1)采用原位改性方法成功制备了高强度、低动态生热的PUR/GTR弹性体;当GTR平均粒径为106 μm 时,PUR/GTR弹性体的拉伸强度为39.77 MPa,较纯PUR提升了约68.40%;当GTR平均粒径为180 μm 时,PUR/GTR弹性体的DHGI为0.60,较纯PUR降低了53.13%;其SMRR同时高达0.84,较纯PUR弹性体提升了约58.49%。

(2)XPS分析表明,GTR参与了PUR的合成反应,致使PUR/GTR弹性体中GTR与PUR基体相间存在化学键连接。

(3)动态力学性能和动态流变性能综合分析表明,GTR以网络状分布在PUR基体中,使得PUR基

体相的微相分离程度降低,且在一定程度上可束缚 PUR 分子链的运动,致使其力学损耗减弱,有力改善了其动态生热。

参考文献

- [1] Sienkiewicz M, Janik H, Borzędowska-Labuda K, et al. Environmentally friendly polymer-rubber composites obtained from waste tyres: A review[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2017, 147: 560–571.
- [2] Zhang G G, Feng H, Liang K, et al. Design of next-generation cross-linking structure for elastomers toward green process and a real recycling loop[J]. *Science Bulletin*, 2020, 65(11):889–898.
- [3] Sattayanurak S, Sahakaro K, Kaewsakul W, et al. Synergistic effect by high specific surface area carbon black as secondary filler in silica reinforced natural rubber tire tread compounds[J]. *Polymer Testing*, 2020, 81. DOI:10.1016/j.polymertesting.2019.106173.
- [4] Zeng H, Tang Z H, Duan Y, et al. Recyclable crosslinked elastomer based on dynamic dithioacetals[J]. *Polymer*, 2021, 229. DOI: 10.1016/j.polymer.2021.124007.
- [5] 吴思武,唐征海,郭宝春.动态共价键交联橡胶的设计和性能[J]. *高分子学报*, 2019, 50(5):442–449.
Wu Siwu, Tang Zhenghai, Guo Baochun. Design and performance of rubbers cross-linked with dynamic covalent bonds[J]. *Acta Polymerica Sinica*, 2019, 50(5):442–449.
- [6] Buckley C P, Prisacariu C, Martin C J P. Elasticity and inelasticity of thermoplastic polyurethane elastomers: Sensitivity to chemical and physical structure[J]. *Polymer*, 2010, 51(14):3 213–3 224.
- [7] Pukánszky J B, Bagdi K, Tóvölgyi Z, et al. Nanophase separation in segmented polyurethane elastomers: Effect of specific interactions on structure and properties[J]. *European Polymer Journal* 2008, 44(8):2 431–2 438.
- [8] Sáenz-Pérez M, Lizundia E, Laza J M, et al. Methylene diphenyl diisocyanate (MDI) and toluene diisocyanate (TDI) based polyurethanes: Thermal, shape-memory and mechanical behavior[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(73):69 094–69 102.
- [9] Hu S, Shou T, Zhao X, et al. Rational design of a novel NDI-based thermoplastic polyurethane elastomer with superior heat resistance [J]. *Polymer* 2020, 205. DOI:10.1016/j.polymer.2020.122764.
- [10] Hu S K, He S Y, Wang Y M, et al. Self-repairable, recyclable and heat-resistant polyurethane for high-performance automobile tires [J]. *Nano Energy*, 2022, 95. DOI:10.1016/j.nanoen.2022.107012.
- [11] Guo Y Q, Zhang R Y, Xiao Q, et al. Asynchronous fracture of hierarchical microstructures in hard domain of thermoplastic polyurethane elastomer: Effect of chain extender[J]. *Polymer*, 2018, 138: 242–254.
- [12] Sahebi J I, Kamkar M, Nazokdast H J P C. Nanoparticle effects of thermoplastic polyurethane on kinetics of microphase separation, with or without preshear[J]. *Polymer Composites*, 2018, 39(12):4 551–4 559.
- [13] Hosseini-Sianaki T, Nazockdast H, Salehnia B, et al. Microphase separation and hard domain assembly in thermoplastic polyurethane/multiwalled carbon nanotube nanocomposites[J]. *Polymer Engineering and Science*, 2015, 55(9):2 163–2 173.
- [14] Yang Y, Li X, Jiang H, et al. Carbon nanotubes grafted by polyurethane chains with dopamine-mediation to enhance the mechanical and damping properties of polyurethane elastomer[J]. *Polymer*, 2023. DOI:10.1016/j.polymer.2023.126041.
- [15] Qin X, Han B, Lu J, et al. Rational design of advanced elastomer nanocomposites towards extremely energy-saving tires based on macromolecular assembly strategy[J]. *Nano Energy*, 2018, 48: 180–188.
- [16] Xu Z, Cui Y, Li T, et al. Enhanced mechanical and shape memory properties of poly (propylene glycol)-based star-shaped polyurethane[J]. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2020, 221(13). DOI:10.1002/macp.202000082.
- [17] Hejna A, Olszewski A, Zedler Ł, et al. The impact of ground tire rubber oxidation with H_2O_2 and $KMnO_4$ on the structure and performance of flexible polyurethane/ground tire rubber composite foams[J]. *Materials*, 2021, 14(3). DOI:10.3390/ma14030499.
- [18] He M, Gu K, Wang Y, et al. Development of high-performance thermoplastic composites based on polyurethane and ground tire rubber by in-situ synthesis[J]. *Resources Conservation and Recycling*, 2021, 173. DOI:10.1016/j.resconrec.2021.105713.
- [19] 贺茂勇,乐庆玲,陶莹,等.低生热聚氨酯/废旧轮胎胶粉弹性体的原位合成[J]. *工程塑料应用*, 2022, 50(8):37–41.
He Maoyong, Le Qingling, Tao Ying, et al. In-situ synthesis of polyurethane/ground tire rubber elastomer with low heat generation[J]. *Engineering Plastics Application*, 2022, 50(8):37–41.
- [20] Yu W, Li R M, Zhou C X. Rheology and phase separation of polymer blends with weak dynamic asymmetry[J]. *Polymer*, 2011, 52(12):2 693–2 700.